

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-283678

(P2004-283678A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004. 10. 14)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
B 09 B 3/00	B 09 B 3/00 3 0 4 G	4 D 0 0 4
B 03 C 1/00	B 03 C 1/00 B	4 D 0 5 9
B 03 C 1/02	B 03 C 1/02 Z	
B 09 C 1/02	C O 2 F 11/00 J	
B 09 C 1/08	C O 2 F 11/00 Z A B G	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-76850 (P2003-76850)
(22) 出願日 平成15年3月20日 (2003. 3. 20)

(71) 出願人 000000239
株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号
(74) 代理人 100089705
弁理士 社本 一夫
(74) 代理人 100075236
弁理士 栗田 忠彦
(74) 代理人 100092015
弁理士 桜井 周矩
(74) 代理人 100092886
弁理士 村上 清
(74) 代理人 100102727
弁理士 細川 伸哉
(74) 代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子

最終頁に続く

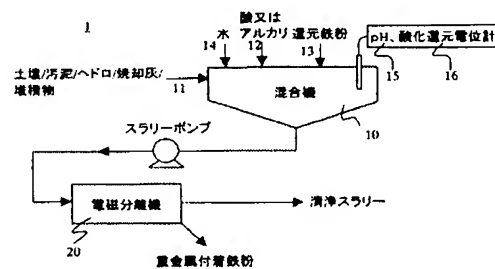
(54) 【発明の名称】 重金属類による固体状被汚染物の浄化方法及び装置

(57) 【要約】

【解決課題】 土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、固体状被汚染物に含まれている重金属類の難溶性の画分まで確実に除去することができる浄化方法及び装置を提供する。

【解決手段】 固体状被汚染物供給手段 1 1 を介して重金属類を含む固体状被汚染物を、酸又はアルカリ供給手段 1 2 を介して酸又はアルカリを、還元的雰囲気提供手段 1 3 を介して還元剤を、それぞれスラリー形成槽 1 0 に供給し、これらを含むスラリーを形成させる。スラリーを還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持しながら電磁分離機 2 0 に送り、重金属類を分離する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

重金属類を含む固体状被汚染物から重金属類を除去する方法であって、該固体状被汚染物からの重金属類の除去が完了するまで、該固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持することを特徴とする固体状被汚染物の浄化方法。

【請求項2】

前記還元的雰囲気は、還元剤の添加もしくはカソード電極電位の調整により形成される請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記還元剤の添加は、還元鉄または金属鉄の粉末もしくはグラニュールを添加することにより行われ、前記カソード電極電位の調整は、水素標準電極に対して0V以下のカソード電極電位となるように行われる請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記強酸性雰囲気は、前記固体状被汚染物の間隙水のpHが3以下であり、前記強アルカリ性雰囲気は、前記固体状被汚染物の間隙水のpHが12以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段と、酸又はアルカリを供給する酸又はアルカリ供給手段と、還元的雰囲気を提供する還元的雰囲気提供手段と、を具備するスラリー形成槽、及び該スラリー形成槽で得られた固体状被汚染物を含むスラリーを還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持しながら、重金属類を分離する重金属類分離槽を具備する固体状被汚染物の浄化装置。

【請求項6】

前記還元的雰囲気提供手段は、還元剤を供給する還元剤供給手段であり、前記重金属分離槽は、該還元剤に析出させた重金属類を分離する電磁分離機である請求項5に記載の装置。

【請求項7】

前記還元的雰囲気提供手段は、前記スラリー形成槽内に配置されたアノード電極、イオン交換膜及びカソード電極からなり、該イオン交換膜は該アノード電極と該カソード電極の間に配置されており、該カソード電極を備えるカソード区域を還元的雰囲気にするように構成されている請求項5に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重金属による環境汚染物の浄化技術に関し、特に鉛(Pb)、砒素(As)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)などの重金属類を、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰などの固体状被汚染物から、分離除去する浄化方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

汚染土壌を修復する方法として、重金属塩及びシアン化合物により汚染された土地の汚染土壌に、酸を添加・混合して重金属を抽出させた後、固液分離し、さらに土壌を中和した後に、第一鉄塩を添加して残留重金属を不溶化する方法(特開平10-34124号公報)及び汚染土壌に第一鉄塩を添加して加熱することにより重金属を不溶化する方法(特開平11-646号公報)などが提案されている。しかし、これらの方法では、鉛、砒素、カドミウム等の固体付着物のうち、鉄マンガンを吸着態及び有機物結合態と呼ばれる難溶性の付着形態をとる画分を効率的に抽出できず、土壌中重金属類含有濃度を十分に低下させることができない。すなわち、浄化処理時点での重金属類の水溶出濃度を低下させるには有効であるが、土壌のpHや酸化還元電位の変動に伴う将来の再溶出の危険性を排除できない、という問題がある。

【0003】

また、地下水などの液体から重金属類を除去する方法として、汚染水に硫酸鉄(Ⅱ)水溶液を添加して重金属類を還元あるいは沈殿させ、さらに水酸化物を添加して不溶化させ、共沈させることによって凝集沈殿除去する方法(特開平7-973号公報)が提案されている。しかし、この方法でも、毒性物質である重金属類を単に不溶化させて水溶出濃度を低下させているだけで、重金属類は汚染水から除去されずに全量残存するので、長期的に環境に与える影響や、将来の再溶出の危険性を排除できない、という問題がある。

【0004】

これらの従来の方法は、酸を用いて重金属類を溶出させるか、または第一鉄塩を添加して、熱、酸素もしくは水酸化物との反応により、酸化物、水酸化物を形成する際に、被汚染物中の重金属塩を沈殿物中に取り込み、重金属塩を不溶化させる反応を利用するものである。

【0005】

【特許文献1】

特開平10-34124号公報

【特許文献2】

特開平11-646号公報

【特許文献3】

特開平7-973号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、重金属類の難溶性の画分まで確実に除去し、固体状被汚染物中重金属類含有濃度そのものを低下させ、将来にわたって汚染リスクを排除することができる固体状被汚染物の浄化方法及び装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究の結果、従来方法と異なり、重金属類で汚染された固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気下の共存下に維持することにより、固体状被汚染物に含まれる重金属類を溶出させることができ、固体状被汚染物から重金属類の難溶性の画分までを除去することができる、ことを知見して、本発明をなしたものである。一般に、重金属類は、固体状被汚染物中において、イオン交換態、炭素塩結合態、鉄マンガン吸着態又は有機物結合態などの形態で存在している。これらの形態のうち、イオン交換態で存在する重金属類は、強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気下では、腐食域に入り、水溶出濃度が高められる。一方、炭素塩結合態、鉄マンガン吸着態及び有機物結合態などの形態で存在する重金属類は、強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気下であってもなお溶解度が低く、溶出しにくい。これら難溶性の形態で存在する重金属類を還元的雰囲気下に供することで、より溶出しやすい形態、例えば砒素の場合には+5価から+3価、に還元し、水への溶解度を増加させることができる。

【0008】

本発明によれば、重金属類を含む固体状被汚染物から重金属類を除去する方法であって、該固体状被汚染物からの重金属類の除去が完了するまで、該固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気下の共存下に維持することを特徴とする固体状被汚染物の浄化方法が提供される。

【0009】

より詳細には、固体状被汚染物中にイオン交換態、炭酸塩結合態、鉄マンガン吸着態又は有機物結合態などの形態で存在している重金属類を、還元的雰囲気下で十分な量の酸性水溶液又はアルカリ性水溶液と接触させることにより、イオン交換脱着させて、水溶液中に溶出させ、洗浄もしくは固液分離に供することにより、重金属類を固体状被汚染物から除去するものである。本発明においては、重金属類の溶出から洗浄もしくは固液分離が終了

するまでの間、固体状被汚染物を含むスラリーを還元的雰囲気中に維持することにより、難溶性の付着形態を取る重金属類までを効率的に溶出させることができる。固体状被汚染物を含むスラリーが洗浄もしくは固液分離に供される前に、任意の酸化剤（溶存酸素、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、硝酸、次亜塩素酸ナトリウムなど）により酸化されると、溶出した金属及び重金属類が再び不溶化してしまい、固体状被汚染物の浄化を困難にするので好ましくない。特に原位置での浄化の場合には、固体状被汚染物中の浸透水流の流れる間隙を閉塞させてしまうので、好ましくない。固体状被汚染物を含むスラリーの還元状態は、少なくとも固液分離もしくは洗浄に供して重金属類を固体状被汚染物から分離した後に、解除することが特に好ましい。特に、原位置で、強酸性雰囲気下で本発明を実施する場合には、鉄イオン濃度が1 g/L未満、より好ましくは鉄イオンを含まない洗浄液を通水して、固体間隙水中の鉄イオン濃度を低下させた後が好ましい。

【0010】

本発明により浄化することができる固体状被汚染物としては、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰、ヘドロなどの重金属類を含む固体状被汚染物を好ましく挙げることができる。また、本発明により分離除去される重金属類としては、鉛（Pb）、砒素（As）、カドミウム（Cd）、水銀（Hg）などを好ましく挙げることができる。

【0011】

本発明において用いる還元的雰囲気は、還元剤の添加もしくはカソード電極電位の調整により形成されることが好ましい。

還元剤の添加は、還元鉄もしくは金属鉄の粉末もしくはグラニューール、硫化水素ガス、水硫化塩、亜硫酸水素塩、塩化鉄（II）4水和物、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、シュウ酸、チオグリコール酸、DTT（ジチオスレイトール）、クエン酸チタニウムなどを添加することにより行うことが好ましく、還元鉄もしくは金属鉄の粉末もしくはグラニューールの添加が特に好ましい。還元鉄又は金属鉄を用いることにより、鉄よりもイオン化傾向の小さい重金属類は、還元されて、イオン形態から金属形態に戻り、還元鉄又は金属鉄の表面に析出する。こうして還元鉄又は金属鉄の表面に析出した重金属類は、還元鉄及び金属鉄と一緒に固体状被汚染物から分離することが可能となる。この分離は、例えば電磁分離機などの磁力などを利用して、簡便に行うことができる。この場合、土壌などの固相のみならず洗浄水などの液相中に存在する鉄分と一緒に重金属類を分離できるので、洗浄水からの重金属除去工程を排斥することができる、という利点もある。

【0012】

カソード電極電位の調整は、水素標準電極に対して0V以下、より好ましくは-0.4V以下のカソード電極電位となるように行うことが好ましい。カソード電極電位の調整による還元的雰囲気中の提供は、アノード電極、イオン交換膜、参照電極及びカソード電極の組み合わせにおいて、イオン交換膜をアノード電極とカソード電極の間に配置することにより行うことができる。この場合、イオン交換膜を介してアノード電極側より酸が供給されるので、多量の酸を供給する必要性を排除することができる、という利点がある。

【0013】

本発明において用いることができるカソード電極としては、導電性があり、固体状被汚染物を含むスラリーとの摩擦による損耗が小さいものであることが好ましく、例えば、グラッシーカーボン（東海カーボン）、ステンレス鋼、チタン、チタンコート金属などを挙げることができる。

【0014】

本発明において用いるアノード電極は、固体状被汚染物を酸化的雰囲気中に曝すことのないように、固体状被汚染物と直接接触せずに通電することができる構成にすることが好ましい。本発明において用いることができるアノード電極は、導電性があり、強酸性（好ましくはpH3以下）もしくは強アルカリ性（好ましくはpH12以上）水溶液中での耐性があり、陽極腐食に対する耐性があることが好ましく、例えば、ファーンズブラック、グラファイト、チタン、チタンコート金属などを挙げることができる。

【0015】

本発明において用いることができるイオン交換膜は、陰イオン交換膜であることが好ましく、アンモニウムヒドロキシド基を有するヒドロキシドイオン交換膜がより好ましい。このような陰イオン交換膜としては、例えば、IONICS製NEPTON AR103P ZL-389、トクヤマ製NEOSEPTA AHA、旭硝子製Shellemion ASVなどの市販製品を好ましく用いることができる。

【0016】

本発明において用いる強酸性雰囲気は、固体状被汚染物の間隙水のpHが3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。このような強酸性雰囲気とすることで、土壤中に存在する硫化鉄などの影響を排除することができる。本発明における強酸性雰囲気は、固体状被汚染物に、酸を添加することにより形成することができる。添加することができる酸としては、塩酸、有機酸、例えば、ギ酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、テレフタル酸などを好ましく挙げることができる。

【0017】

本発明において用いる強アルカリ性雰囲気は、固体状被汚染物の間隙水のpHが12以上であることが好ましく、13以上であることがより好ましい。本発明における強アルカリ性雰囲気は、固体状被汚染物に、アルカリを添加することにより形成することができる。添加することができるアルカリとしては、水酸化物塩、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを好ましく挙げることができる。

【0018】

一般に、重金属類は、強アルカリ性雰囲気下よりも強酸性雰囲気下で、より溶出しやすい。しかし、除去すべき重金属類又は固体状被汚染物の性質によっては、強酸性雰囲気よりも強アルカリ性雰囲気の方が、好ましい場合もある。例えば、砒素の場合には、強アルカリ性雰囲気下でより溶出しやすい。また、固体状被汚染物が鉄を多量に含む土壌である場合には、強酸性雰囲気下では鉄が溶出して閉塞などの問題を生じるかもしれないので、強アルカリ性雰囲気とすることが好ましい。さらに、固体状被汚染物の状態によっては、酸もしくはアルカリの添加を要しない場合もある。固体状被汚染物が焼却灰である場合には、焼却灰が強アルカリ性であるから、アルカリを添加するまでもなく、強アルカリ性雰囲気を形成できる。

【0019】

本発明においては、さらに、浄化すべき土壌などの現場の条件に応じて、固体状被汚染物に、重金属類の溶出及び水溶液中での安定化に寄与する界面活性剤及びキレート剤、固体状被汚染物のpH変動を抑制する緩衝剤、還元的雰囲気を維持する電子供与体及び還元剤、及びこれらの組み合わせから選択される物質を添加してもよい。これらの添加剤としては、例えば、界面活性剤としてSDS（ドデシル硫酸ナトリウム）及びカチオン界面活性剤、キレート剤としてEDTA（エチレンジアミン四酢酸）及びNTA（ニトリロ三酢酸）、緩衝剤としてリン酸緩衝液、トリス緩衝液及び塩酸-塩化カリウム緩衝液、電子供与体として水素、糖、有機酸（塩）、アルコール、各種有機排水、アスコルビン酸、DDT（ジチオスレイトール）、クエン酸チタニウム、鉄粉及びグラニューール鉄などを好ましく挙げることができる。

【0020】

また、本発明によれば、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段と、酸又はアルカリを供給する酸又はアルカリ供給手段と、還元的雰囲気を提供する還元的雰囲気提供手段と、を具備するスラリー形成槽、及び該スラリー形成槽で得られた固体状被汚染物を含むスラリーを還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持しながら重金属類を分離する重金属類分離槽を具備する固体状被汚染物の浄化装置が提供される。

【0021】

本装置において用いることができる還元的雰囲気提供手段は、還元剤を供給する還元剤供給手段であり、重金属分離槽は、還元剤に析出させた重金属類を分離する電磁分離機であることが好ましい。電磁分離機としては、選鉱作業などに使用される公知の電磁分離機な

どを用いることができる。

【0022】

あるいは還元的雰囲気提供手段は、スラリー形成槽内に配置されたアノード電極、イオン交換膜及びカソード電極からなり、イオン交換膜はアノード電極とカソード電極の間に配置されており、カソード電極を備えるカソード区域を還元的雰囲気にするように構成されているものも好ましい。具体的には、カソード電極電位を水素標準電極に対して0V以下、好ましくは-0.4V以下に調整することで、還元的雰囲気を達成することができる。

【0023】

還元的雰囲気提供手段が還元剤供給手段である場合及びカソード電極を用いる場合のいずれの場合でも、重金属分離槽として、遠心分離装置やフィルタープレスなどの一般的な固液分離装置を用いることができる。この場合には、固液分離により得られる重金属類を含む液体を処理するために、さらに凝集沈殿槽などを具備することが好ましい。

【0024】

【好ましい実施形態】

図1は、還元鉄粉を用いる本発明の好ましい一実施形態を示す概略説明図である。図1に示す浄化装置1は、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段11と、酸又はアルカリを供給する酸又はアルカリ供給手段12と、還元的雰囲気を提供する還元的雰囲気提供手段としての還元剤供給手段13と、を具備するスラリー形成槽10、及びスラリー形成槽10で得られた固体状被汚染物を含むスラリーを還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持しながら重金属類を分離する重金属類分離槽としての電磁分離機20を具備する。スラリー形成槽10には、さらに、水を供給するための水供給手段14が設けられていてもよい。スラリー形成槽10には、スラリーのpHを測定するためのpH計15及び酸化還元電位を測定するための酸化還元電位計16が挿入されている。スラリー形成槽10において形成されたスラリーを電磁分離機20に搬送するために、両者の間にスラリーポンプが配設されている。

【0025】

この浄化装置10を用いて、重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化する態様を説明する。まず、固体状被汚染物供給手段11を介して、土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物などの重金属類で汚染されている固体状被汚染物をスラリー形成槽10に供給する。このとき、固体状被汚染物が非飽和状態、すなわち固体状被汚染物が乾土などの乾燥状態で供給される場合や、固体状被汚染物が湿潤状態であるが固体状被汚染物の空隙が水で飽和してない場合には、水供給手段14を介して適量の水を供給して、飽和状態とする。スラリー形成槽10内で、供給された固体状被汚染物、及び場合によっては水を攪拌混合して、スラリー状にする。pH計15及び酸化還元電位計16を用いて、スラリーのpH及び酸化還元電位を測定しながら、酸又はアルカリ供給手段12を介して酸もしくはアルカリを、及び還元剤供給手段13を介して還元鉄又は金属鉄の粉末又はグラニュールなどの還元剤を、それぞれ添加して、スラリーのpHを3以下もしくは12以上、酸化還元電位を水素標準電極に対して0V以下に調整する。この状態で、スラリー中では、固体状被汚染物から重金属類が溶出し、還元剤である鉄粉などに付着するようになる。次に、スラリーポンプを用いて、スラリーを電磁分離機20に圧送し、空気に長時間曝すことなく直ちに重金属の付着した鉄粉をスラリーから分離させる。分離された鉄粉は、重金属汚染物として廃棄するか、又は重金属原料として再利用することができる。鉄粉が分離除去されたスラリーは、重金属類で汚染されていない土壌、汚泥、ヘドロ又は焼却灰などとして、処理することができる。

【0026】

図2は、電極を用いる本発明の好ましい別の実施形態を示す概略説明図である。図2に示す浄化装置100は、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段111と、酸又はアルカリを供給する酸又はアルカリ供給手段112と、還元的雰囲気を提供する還元的雰囲気提供手段113と、を具備するスラリー形成槽110、及びスラリー形成槽110で得られた固体状被汚染物を含むスラリーを還元的雰囲気及び強酸性もし

くは強アルカリ性雰囲気下の共存下に維持しながら重金属類を分離する重金属類分離槽としての固液分離機（遠心分離器、フィルタープレスなど）120及び凝集沈殿槽121を具備し、還元的雰囲気提供手段113は、スラリー形成槽110内に配置されたアノード電極113A、イオン交換膜113I、参照電極113R及びカソード電極113Cからなり、イオン交換膜113Iはアノード電極113Aとカソード電極113Cとの間に配置されており、カソード電極電位を水素標準電極に対して0V以下に調整するように構成されている。スラリー形成槽110には、さらに、水を供給するための水供給手段114が設けられていてもよい。スラリー形成槽110には、スラリーのpHを測定するためのpH計115が挿入されている。スラリー形成槽110において形成されたスラリーを固液分離機120に搬送するために、両者の間にスラリーポンプが配設されている。

【0027】

この浄化装置100を用いて、重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化する態様を説明する。まず、固体状被汚染物供給手段111を介して、土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物などの重金属類で汚染されている固体状被汚染物をスラリー形成槽110に供給する。このとき、固体状被汚染物が非飽和状態、すなわち固体状被汚染物の空隙が水で飽和していない場合には、水供給手段114を介して適量の水を供給して、飽和状態とする。スラリー形成槽110内で、供給された固体状被汚染物、及び場合によっては水を攪拌混合して、スラリー状にする。pH計115を用いて、スラリーのpHを測定しながら、酸又はアルカリ供給手段112を介して酸もしくはアルカリを添加してスラリーのpHを3以下又は12以上となるように調整する。スラリーの酸化還元電位を測定しながら、カソード電極113Cの酸化還元電位が水素標準電極に対して-0.4V以下となるように調整する。この状態で、スラリー中では、固体状被汚染物から重金属類が溶出するようになる。次に、スラリーポンプを用いて、スラリーを固液分離機120に圧送し、空気に長時間曝すことなく直ちに重金属を含む水溶液と、固体状被汚染物（土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物由来の固体脱水物など）と、に分離させる。分離された固体分は、重金属類で汚染されていない土壌、汚泥、ヘドロ又は焼却灰などとして、処理することができる。分離された重金属類含有液体は、さらに凝集沈殿槽121に送られて、重金属類及び場合によっては鉄イオンなどを含む濃縮重金属スラッジとしての沈降分と、清浄水とに分離される。濃縮重金属スラッジは、重金属汚染物として廃棄するか、又は重金属原料として再利用することができる。

【0028】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実験1：塩基性炭酸鉛の還元鉄添加溶解試験

3個の50mL容三角フラスコに、それぞれ、塩基性炭酸鉛（鉛含有率78.5重量%）0.1gと、1/15mol/dm³リン酸緩衝液（pH5.3）50mLと、還元鉄粉1g（和光純薬、1級）と、を添加し、回転石を入れてスターラーで攪拌し、実験系1～3を調製した。実験系1～3それぞれにpHスタットを接続し、実験系1のpHを2.0、実験系2のpHを3.0、実験系3のpHを3.5に維持するように、1:1塩酸を自動添加した。各実験系1～3について、1時間運転後、GF/B濾紙（ガラスフィルター規格B濾紙）を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。吸引濾過後、還元鉄粉は回転石に磁力で付着しているので回転石ごと濾過後の濾紙から取り除き、濾液中の鉛濃度と濾紙に付着した不溶物中の鉛濃度とを、それぞれ原子吸光法を用いて測定した。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

表1 還元鉄を用いる還元的雰囲気下での塩基性炭酸鉛溶解試験結果

実験系	pH	液相溶解濃度 (液相への鉛重量分配比%)	固体残留濃度* (濾紙付着物への鉛重量分配比%)	(鉄粉への鉛重量分配比)**
1	2.0	3.14mg/L (0.2%)	0.79mg/L (0.1%)	(99.7%)
2	3.0	20.4mg/L (1.3%)	3.93mg/L (0.5%)	(98.2%)
3	3.5	18.8mg/L (1.2%)	715mg/L (91.1%)	(7.7%)

* 固体残留濃度は、濾紙に付着した不溶物を 100mL の硝酸／塩酸混液（1：2 (v/v)）で溶解して得た溶液の濃度で表した。

** 鉄粉への鉛重量分配比は、実験系調製に用いた塩基性炭酸塩からの差し引き計算で求めた。

【0030】

表1より、pH3以下では難溶性の鉛のうち98重量%以上が溶解し、鉄粉に付着して除去されたことがわかる。これに対して、pH3.5では炭酸鉛は溶解せず、91重量%が固体のまま残留することがわかる。この結果より、還元鉄による還元的雰囲気下で鉛を効率的に固体中より溶出除去するためには、pHを3以下にすることが望ましいことが示唆される。

実験2：二硫化二砒素の電極還元溶解試験

50mL容アクリル製リアクターに、 As_2S_3 0.1gと、 $1/15\text{mol/dm}^3$ リン酸緩衝液（pH8.0）50mLと、を添加し、回転石を入れてスターラーで攪拌し、実験系とした。グラファイト製カソードを実験系内に挿入し、ポテンシオスタット（定電位電源装置）を介してアノードと接続した。アノード電極は、別に用意したビーカー中の1重量%NaCl水溶液に浸漬し、ビーカー内の水は塩橋を用いてリアクター内の水と接続させた。参照電極をリアクター内に挿入し、カソードの電位が水素標準電極に対して -400mV となるようにポテンシオスタットを調節した。カソードの電位が -400mV に達してから2時間運転した。運転時間中、ポテンシオスタットを用いてリアクター内のpHを11.0、12.0または12.5に調節した。運転停止後、GF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。濾液中の砒素濃度と濾紙に付着した不溶物の砒素含有濃度をそれぞれ原子吸光法を用いて測定した。結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

表2 電極を用いる還元的雰囲気下での砒素溶解試験結果

実験系 pH	液相溶解濃度 (液相への砒素重量分配比%)	固体残留濃度* (濾紙付着物への砒素重量分配比%)
11.0	415mg/L (34%)	403mg/L (66%)
12.0	1160mg/L (95%)	30.5mg/L (5%)
12.5	1203mg/L (98.6%)	8.5mg/L (1.4%)

* 固体残留濃度は、濾紙付着物を 100mL の硝酸／塩酸混液（1：2 (v/v)）で溶解して得た溶液の濃度で表した。

【0032】

表2より、pH12以上では難溶性の砒素のうち95重量%以上が溶解したことがわかる。これに対して、pH11では As_2S_3 は溶解せず、66重量%が固体のまま残留していることがわかる。この結果より、還元鉄による還元的雰囲気下で砒素を効率的に固体中より溶出除去するためには、pHを12以上にすることが望ましいことが示唆される。

実施例1：鉛汚染土壌の還元鉄添加洗浄試験

2個の100mL容三角フラスコに、難水溶性の鉛汚染土壌（鉛含有濃度5000mg/kg乾土）5gと、水道水50mLと、1:1塩酸1.6mLと、を添加し、回転石を入れてスターラーで撹拌した。一方には、還元鉄粉1gを加えて被験系とし、他方には還元鉄を添加せずに対照系とした。被験系及び対照系を、それぞれ30分間運転後、GF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。運転時間中、対照系のpHは約1.5、酸化還元電位は水素標準電極に対して+600mVを維持していた。一方、被験系では、pHは1.5から徐々に上昇して30分後迄に2.2となり、酸化還元電位は水素標準電極に対して+300mVから徐々に低下して10分後から30分後迄は-400mVを維持していた。吸引濾過後、還元鉄粉は回転石に磁力で付着しているので、回転石ごと濾過後の土壌から取り除き、濾液中の鉛濃度と濾過後の土壌中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法を用いて測定した。結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

表3 強酸性雰囲気下での土壌からの鉛溶出試験結果

実験系	液相溶出濃度 (液相への鉛重量分配比%)	土壌中残留濃度 (土壌への鉛重量分配比%)	(鉄粉への鉛重量分 配比%)*
対照系	59mg/L (12%)	4400mg/kg (88%)	-
被験系	0.024mg/L (0.005%)	10mg/kg (0.2%)	(99.8%)

* 鉄粉への鉛重量分配比は、添加した土壌中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

【0034】

表3より、強酸性雰囲気及び還元的雰囲気を適用することで、土壌に付着していた難溶性の鉛のうち99%以上が鉄分に付着して、土壌より溶出除去されたことがわかる。

実施例2：砒素汚染土壌の電極還元洗浄試験

50mL容プレキシングラス製リアクターに、難水溶性の砒素汚染土壌（砒素含有濃度100mg/kg乾土）50gと、水道水400mLと、6mol/dm³-NaOH70mLと、を添加し、回転石を入れてスターラーで撹拌し、被験系とした。グラファイト製カソードを被験系内に挿入し、ポテンショスタット（定電位電源装置）を介してアノードと接続した。アノード電極は、別に用意したビーカー中の1重量%NaCl水溶液に浸漬し、ビーカー内の水は塩橋を用いてリアクター内の水と接続させた。参照電極をリアクター内に挿入し、カソードの電位が水素標準電極に対して-400mVとなるようにポテンショスタットを調節した。カソードの電位が-400mVに達してから1時間運転後、リアクター内のスラリーをGF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。pHは12.0に維持した。吸引濾過後、濾液中の砒素濃度と濾過後の土壌中の砒素含有濃度をそれぞれ原子吸光法を用いて測定した。同じ実験装置を用いてカソードの電位を水素標準電極に対して+200mVとなるように設定した対照系についても、同様に吸引濾過、固液分離後、濾液中及び濾過後の土壌中の砒素濃度を測定した。結果を表4に示す。

【0035】

【表4】

表 4 電極を用いた砒素溶出試験結果

被験系 (カソード電位 mV)	液相溶出濃度 (液相への砒素重量分配比%)	土壌中残留濃度 (土壌への砒素重量分配比%)
-400mV	10.5mg/L (99%)	1.2mg/kg (1.2%)
+200mV	1.88mg/L (17%)	83mg/kg (83%)

【 0 0 3 6 】

表4より、土壌に付着していた難溶性の砒素のうち99%が還元電位を印加することにより、土壌中より溶出除去されることがわかる。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、重金属類で汚染されている、例えば、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、固体状被汚染物に含まれている重金属類の難溶性の画分まで確実に除去することができ、固体状被汚染物中の重金属類含有濃度そのものを低下させることができるので、処理時点のみならず将来にわたって重金属類の溶出による二次汚染によるリスクを排除することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

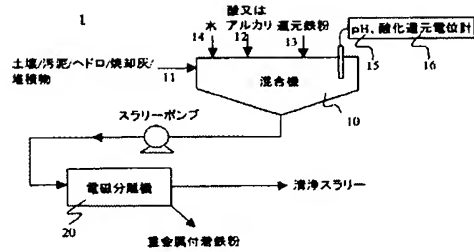
【図1】図1は、還元鉄粉を用いる本発明の好ましい一実施形態を示す概略説明図である。

【図2】図2は、電極を用いる本発明の好ましい別の実施形態を示す概略説明図である。

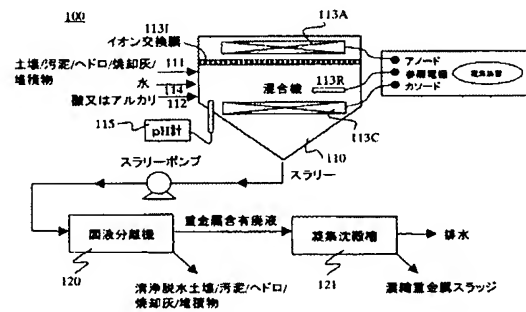
【符号の説明】

- 10；110：スラリー形成槽
- 11；111：固体状被汚染物供給手段
- 12；112：酸又はアルカリ供給手段
- 13；113：還元的雰囲気提供手段
- 20；120、121：重金属類分離槽

【図1】



【図2】



(51)Int.Cl.⁷

C 0 2 F 11/00

F I

B 0 9 B 3/00 3 0 4 H

B 0 9 B 3/00 3 0 4 K

テーマコード (参考)

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 下村 達夫

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

Fターム(参考) 4D004 AA02 AA37 AA46 AA50 AB03 BA05 CA37 CA44 CB05 CB50

CC11 CC15 DA03 DA20

4D059 AA11 BK21 BK25 BK30 CC07 DA01 DA22 DA24 DA35 DB08

EB05 EB20